

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/050043

International filing date: 06 January 2005 (06.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 10 2004 010 055.1  
Filing date: 02 March 2004 (02.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 22 February 2005 (22.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

13. 01. 2005

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 10 2004 010 055.1

**Anmeldetag:** 2. März 2004

**Anmelder/Inhaber:** Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Silicium

**IPC:** C 01 B 33/027

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 6. April 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Stremme

## Verfahren zur Herstellung von Silicium

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Silicium durch thermische Zersetzung von Siliciumverbindungen in der Gasphase und  
5 Abscheidung von bulkförmigem Silicium.

Die thermische Zersetzung flüchtiger Verbindungen unter Abscheidung eines festen Stoffs ist lange bekannt (CVD = Chemical Vapor Deposition).

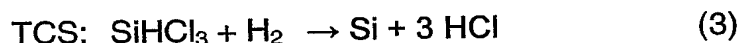
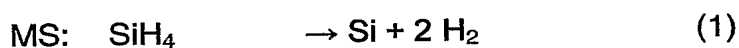
10 Zur Gewinnung von elementarem Silicium eines Reinheitsgrads, der dessen Verwendung in der Halbleitertechnologie oder der Photovoltaiktechnologie erlaubt, sind Verfahren zur thermischen Zersetzung dampfförmiger Siliciumverbindungen bekannt. Solche thermischen Zersetzungen zur Gewinnung elementaren Siliciums können beispielsweise an einem dünnen, beheizten Siliciumdraht oder -stab, auch bekannt als  
15 Siemens-Verfahren oder „bell jar reactor“, oder in Wirbelschichtreaktoren (WO 02/40400) an vorgelegten oder in situ erzeugten Partikeln erfolgen. Eine weitere Möglichkeit ist die thermische Zersetzung an der Innen- und/oder Außenseite eines Rohres. Dabei kann dieses Rohr aus Silicium bestehen (WO 01/61070 A1) oder aus anderem Material, z. B. Siliciumcarbid, welches eine Kontamination des  
20 abgeschiedenen Siliciums minimiert.

Allen Verfahren ist gemein, dass die flüchtige siliciumhaltige Verbindung an  
25 Saatmaterial durch thermische Zersetzung abgeschieden wird. Das Saatmaterial ist bevorzugt Silicium der herzustellenden Qualität. Es wird angestrebt, einen möglichst vollständigen Umsatz bei der Abscheidung zu erzielen, wobei alles abgeschiedene Silicium möglichst an dem Saatmaterial oder der hierfür vorgesehenen Oberfläche anfallen soll. Eine Abscheidung von Silicium auf Reaktorwänden oder in Rohrleitungen sollte nach Möglichkeit vermieden werden.

30 Die für die thermische Zersetzung nötige Energie kann auf verschiedenen Wegen eingebracht werden. In den bekannten Verfahren wird diese z. B. durch eine direkte

elektrische Widerstandsheizung (Siemens-Verfahren) oder durch Strahlung (Wirbelschichtverfahren) eingebracht. Die zur Vermeidung der unerwünschten Abscheidung üblicherweise gekühlten Apparateoberflächen bewirken hierbei einen nennenswerten Energieverlust, den es aus ökologischen und ökonomischen Gründen zu minimieren gilt.

Bei der Abscheidung von elementarem, polykristallinem Silicium wird als siliciumhaltiges Reaktionsgas in der Regel Monosilan (MS), Dichlorsilan (DCS) oder Trichlorsilan (TCS) eingesetzt (US 4 676 967, WO 01/61070, WO 02/40400). Die jeweiligen Umsetzungen genügen dabei folgenden Reaktionsgleichungen:



Darüber hinaus ist aus der noch unveröffentlichten DE-Anmeldung 102 43 022.5 auch der Einsatz silanhaltiger Gemische in CVD-Verfahren zu entnehmen.

Neben den eigentlichen siliciumhaltigen Gasen können bei der Abscheidung noch Inertgase, z. B. Edelgase, oder Reaktionspartner, z. B. Wasserstoff, vgl. Reaktionsgleichung (3), anwesend sein. Die zur Abscheidung nötigen Temperaturen liegen zwischen ca. 600 bis 900 °C im Falle des Monosilans und ca. 1 000 bis 1 250 °C im Falle von DCS und TCS. Nach oben ist die Temperatur hierbei durch den Schmelzpunkt des Siliciums (1 410 °C) begrenzt.

Die siliciumhaltigen Reaktionsgase werden üblicherweise nach ihrer Herstellung einer aufwendigen Feinreinigung unterzogen, bei der vor allem dotierende Substanzen, z. B. Elemente der III. und V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, abgereichert werden.

Bei der Verwendung von halogenhaltigen Siliciumverbindungen, z. B. DCS, TCS, ist nachteilig, dass bei der Reaktion Chlorwasserstoff entsteht, was den Einsatz korrosionsbeständiger Werkstoffe erforderlich macht und Ursache für zahlreiche Nebenreaktionen ist. Ein Vorteil der Anwesenheit von Chlorwasserstoff ist jedoch, dass dieser mit Verunreinigungen im abgeschiedenen Silicium reagieren kann und dadurch das Silicium vor Verunreinigungen schützt.

Bei der Verwendung von Trichlorsilan ist für die wirtschaftliche Herstellung von Silicium besonders nachteilig, dass die maximale Ausbeute je nach Reaktionstemperatur bei 20 bis 25 % des im siliciumhaltigen Reaktionsgases enthaltenen Siliciums liegt. Grund ist, dass in Umkehr zur Abscheidungsreaktion (3) zumindest partiell eine Auflösung abgeschiedenen Siliciums ( $\text{Si} + 3 \text{HCl} \rightarrow \text{TCS} + \text{H}_2$ ) erfolgt. Die geringe Ausbeute, verbunden mit dem Mehraufwand an elektrischer Energie, machen dieses Abscheidungsverfahren für die Herstellung von Silicium für die Photovoltaik unwirtschaftlich.

Dieser Nachteil kann durch die Verwendung von Monosilan als siliciumhaltiges Reaktionsgas vermieden werden, womit allerdings ein anderer Nachteil erkauft wird. Monosilan zersetzt sich bei ausreichender Temperatur und Verweilzeit vollständig nach der Gleichung (1), d. h. die maximale Ausbeute an Silicium ist hier praktisch 100 %. Allerdings scheidet sich ein erheblicher Anteil nicht in der gewünschten Bulkform auf dem zur Verfügung gestellten Saatmaterial ab. Vielmehr fällt ein großer Teil in Form von Feinstaub an, der die effektive Ausbeute an verwertbarem Silicium deutlich mindert. Darüber hinaus ist dieser Staub durch seine große Oberfläche sehr anfällig für die Oxidation an der Oberfläche sowie für die Kontamination durch absorbierende Fremdsubstanzen und muss daher verworfen werden. Erhebliche Anstrengungen in Forschung und Entwicklung zielen daher auf die Verminderung bzw. Vermeidung dieses Feinstaubes ab, vgl. u. a. Tejero-Ezpeleta: „Untersuchungen der Pyrolyse von Silan zur Herstellung von polykristallinem Silizium in einem Wirbelbettreaktor“, Dissertation, Universität Bochum 2002.

Ein weiterer Nachteil ist in der Tatsache zu finden, dass Monosilan ein bei Raumtemperatur überkritisches Gas ist und zu seiner destillativen Aufreinigung hohe Drücke und niedrige Temperaturen erforderlich sind.

- 5 Monosilan wird heute insbesondere durch die Dismutierung von Trichlorsilan hergestellt (u. a. DE-OS 100 17 168 A1, US 3 968 199). Bei der Dismutierung wird das Trichlorsilan schrittweise in Dichlorsilan, Monochlorsilan und schließlich in Monosilan umgewandelt. Bei diesem Herstellverfahren muss das entstehende Monosilan üblicherweise destillativ abgetrennt werden, wobei die schwerer siedenden, halogenierten Silane in die Dismutierung zurückgeführt werden. So erfordert die  
10 destillative Abtrennung aufgrund der Stoffeigenschaften der beteiligten Silane, vgl. Tabelle 1, tiefe Temperaturen und hohe Drücke. Tiefe Temperaturen machen den Einsatz teurer Kühlmethoden, wie Tieftemperatursole, flüssiger Stickstoff, erforderlich, welche maßgeblich die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beeinflussen.

15

### **Tabelle 1**

Stoffdaten von Monosilan, Monochlorsilan, Dichlorsilan und Trichlorsilan

Stoff	Monosilan	Monochlorsilan	Dichlorsilan	Trichlorsilan
Kritische Temp. [°C]	-3,5	123	176	206
Normalsiedepunkt [°C]	-112	-30	8,3	31,8
Siedepunkt bei 5 bar [°C]	-78	15	60	87
Siedepunkt bei 25 bar [°C]	-28	85	137	170

- Die Anwendung eines erhöhten Drucks, z. B. 25 bar, ermöglicht die Kondensation von  
20 Monosilan bei -28 °C, also noch unter wirtschaftlichen Bedingungen. Allerdings wird hierbei eine zusätzliche Komprimierung des silanhaltigen Dampfes erforderlich. Grund ist hier die thermische Stabilität der als Katalysator bei der Dismutierung verwendeten Amine, welche eine Siedetemperatur der vor allem Trichlorsilan enthaltenden Mischung auf < 100 °C erforderlich machen. Eine Komprimierung bringt allerdings hohe  
25 Sicherheitsrisiken mit sich, denn Monosilan zersetzt sich mit Luftsauerstoff und Wasser

unter heftiger Reaktion zu Siliciumdioxid, Wasser und Wasserstoff, wobei Explosionen möglich sind. Kleinste Undichtigkeiten müssen also vermieden werden, was bei bewegten Apparaten schwierig und kostenintensiv ist. Weiterhin muss eine sehr aufwendige Inertisierung durchgeführt werden, um das Vordringen von Luft oder  
5 Wasser an potentiellen Leckstellen der Kompressionseinrichtung zu verhindern.

Aufgabe der Erfindung war es nun, ein Verfahren zur Herstellung von Silicium bereitzustellen, welches die oben angeführten Nachteile zumindest teilweise vermeidet.

10 Diese gestellte Aufgabe konnte durch das im Folgenden beschriebene Verfahren gelöst werden.

Überraschend wurde gefunden, dass sich eine dampfförmige Mischung aus Monosilan als Hauptkomponente, bevorzugter Anteil  $\leq 70$  Gew.-%, Monochlorsilan und  
15 gegebenenfalls Anteile höher siedender Silane, bevorzugt  $< 15$  Gew.-%, wie sie insbesondere als Gemisch bei der partiellen Kondensation am Kopf einer Reaktivrektifikationskolonne zur Dismutierung von Trichlorsilan anfällt, in einfacher und wirtschaftlicher Weise als siliciumhaltiges Reaktionsgas für die Abscheidung von Silicium hervorragend eignet. So kann vorteilhaft eine dampfförmige Mischung, wie sie  
20 bei der partiellen Kondensation am Kopf einer Destillationskolonne anfällt, welche einem konventionellen Festbett-Dismutierungsreaktor nachgeschaltet ist, erfindungsgemäß verwendet werden. Die Zusammensetzung dieser dampfförmigen Mischung lässt sich in der Regel durch die Kombination von Druck und Temperatur bei der Kondensation einstellen. Geeigneterweise wird bei einem für die Dismutierung  
25 bevorzugten Druck, also beispielsweise bei 5 bar abs., kondensiert. Die Kondensationstemperatur kann dabei so eingestellt werden, dass Monosilan als Hauptkomponente erhalten wird, vorteilhaft liegt die Temperatur zwischen  $+50$  und  $-80$  °C, besonders bevorzugt zwischen  $+10$  und  $-50$  °C.

30 Das bei der Dismutierung nach der Kondensation erhaltene dampfförmige Silangemisch

oder ein durch Zusammenmischen der jeweils gewünschten Komponenten erhältliches erfindungsgemäßes Silangemisch kann entweder direkt in eine Apparatur zur Zersetzung bzw. Abscheidung von Silicium eingeleitet oder vorher in einem Behälter bei einer Temperatur oberhalb der Kondensationstemperatur zwischengespeichert werden.

- 5 Die Dampfmischung kann in der anfallenden Form der Zersetzung zugeführt werden oder vor der Abscheidung mit weiteren Gasen, z. B. Wasserstoff, Stickstoff, oder Edelgasen, wie z. B. Helium oder Argon, vermischt werden. Bei der thermischen Zersetzung entsteht aus dem enthaltenen Monochlorsilan (MCS) neben Chlorwasserstoff auch Wasserstoff gemäß Gleichung (4):

10



- 15 Zur thermischen Zersetzung kann das besagte Gasgemisch erfindungsgemäß in den an sich bekannten Abscheideverfahren eingesetzt werden, so kann beispielsweise – aber nicht ausschließlich – die Zersetzung bzw. Abscheidung in der Wirbelschicht, am Rohr oder am Stab erfolgen.

- 20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Silicium durch thermische Zersetzung eines silanhaltigen Gemischs in der Gasphase und Abscheidung von bulkförmigem Silicium, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das dabei eingesetzte Gasgemisch Monosilan, Monochlorsilan und gegebenenfalls weitere Silane enthält.

- 25 Beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt man den Einsatz eines Gasgemischs, das bis zu 60 Gew.-% Monosilan, bis zu 60 Gew.-% Monochlorsilan und 0 bis 15 Gew.-% weitere Silane enthält, wobei die Summe der eingesetzten Silane 100 Gew.-% beträgt. Man kann aber auch andere Mischungsverhältnisse einsetzen. Beispielsweise – aber nicht ausschließlich – kann man so auch 10 bis 50 Gew.-% Monosilan bzw. 10 bis 50 Gew.-% Monochlorsilan einsetzen.



So bevorzugt man ferner ein Gasgemisch, das neben Monosilan und Monochlorsilan mindestens ein weiteres Silan aus der Reihe Dichlorsilan und Trichlorsilan enthält.

5 Insbesondere wird beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Gasgemisch vorteilhaft eingesetzt, wie es bei der partiellen Kondensation nach der Dismutierung von Trichlorsilan anfällt, z. B. in einer einem Festbettreaktor nachgeschalteten Destillationskolonne oder Reaktivdestillation.

10 Beim erfindungsgemäßen Verfahren führt man die thermische Zersetzung und Abscheidung geeigneterweise bei einer Temperatur im Bereich von 600 bis 1 250 °C, vorzugsweise bei 800 bis 1 100 °C, durch.

15 Dabei kann man die thermische Zersetzung und Abscheidung vorteilhaft bei einem Druck im Bereich von 1 mbar abs. bis 100 bar abs., insbesondere bei 10 mbar abs. bis 5 bar abs., durchführen.

Darüber hinaus ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren, dass man das Verfahren besonders vorteilhaft kontinuierlich durchführen kann.

20 Dabei wird im Allgemeinen so vorgegangen, dass man das silanhaltige Eduktgemisch als Gas oder Flüssigkeit geeigneterweise in einem Zwischenspeicher bevorratet, aus dem man die Zersetzungs-/Abscheideapparatur beaufschlagt.

25 Weiterhin kann man beim erfindungsgemäßen Verfahren dem silanhaltigen Eduktgemisch mindestens ein weiteres Gas aus der Reihe Wasserstoff, Stickstoff und Edelgas, wie Helium oder Argon, zusetzen, bevor das Gasgemisch der Zersetzungs-/Abscheidungsapparatur zugeführt wird.

30 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man als Zersetzungs-/Abscheideapparatur einen Rohrreaktor oder einen Wirbelschichtreaktor verwenden und

die thermische Zersetzung sowie Abscheidung an stückigem Silicium, besonders bevorzugt an einem beheizten Siliciumdraht, -stab, -rohr oder -becher, durchführen.

5 Darüber hinaus kann man dem silanhaltigen Eduktgemisch zumindest anteilig anfallendes Abgas aus der Zersetzungs-/Abscheideapparatur zusetzen, d. h. zumindest anteilig Abgas aus der Zersetzungsapparatur recyclieren. Geeigneterweise trennt man jedoch zuvor höhere Chlorsilane aus dem Abgas in an sich bekannter Weise ab.

10 Ebenfalls ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung einer Monosilan und Monochlorsilan enthaltenden Fraktion aus einem Dismutierungsverfahren zur Herstellung von Monosilan als Eduktgemisch in CVD-Verfahren zur Herstellung von hochreinem Silicium.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren hat insbesondere die folgenden Vorteile gegenüber dem Stand der Technik:

- durch Monosilan als Hauptkomponente läuft die Abscheidung glatt bis zu hohen Umsätzen;
- 20 - durch die Anwesenheit von chlorhaltigen Silanen entsteht bei der thermischen Zersetzung neben Silicium auch Chlorwasserstoff gemäß den Gleichungen (2), (3) bzw. (4), allerdings in einer deutlich verringerten Menge, verglichen mit der Abscheidung aus reinem DCS, TCS oder auch Mischungen derselben; hierdurch läuft die Umkehrreaktion zu Gleichung (3) zwar ab, aber in deutlich verringertem Maße, wodurch der Umsatz praktisch nur unmerklich beeinflusst wird;
- 25 - die geringe Menge Chlorwasserstoff bringt zwei wesentliche Vorteile mit sich: zum einen wird der oben angeführte Reinigungseffekt durch die bevorzugte Reaktion des Chlorwasserstoffs mit Verunreinigungen erhalten, zum anderen werden bevorzugt kleinste Staubpartikel aufgrund ihrer großen Oberfläche vom Chlorwasserstoff angegriffen und aufgelöst, bevor sie weiter  
30 wachsen können, was eine deutlich verringerte Bildung von Feinstaub zur Folge hat

und damit die Ausbeute an verwertbarem, kompakten Silicium erhöht;

- bei der Dismutierung von TCS kann der Reinigungsschritt des Monosilans von den Chlorsilanen entfallen, wodurch entweder eine aufwendige und teure Kondensation bei sehr niedrigen Temperaturen oder aber eine Komprimierung eines gefährlichen Dampfstroms eingespart werden kann, zusätzlich zur Einsparung einer Druckkolonne gegenüber den beschriebenen Verfahren.

Somit kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine vergleichsweise einfache und wirtschaftliche Möglichkeit zur Herstellung von Silicium hoher Reinheit bereitgestellt werden, die sich vorteilhaft durch eine außerordentlich hohe Ausbeute an abgeschiedenem Silicium, einem vergleichsweise geringen Anfall an Feinstaub und nicht zuletzt durch eine besonders wirtschaftliche, kontinuierliche Betriebsweise auszeichnet.

#### 15 Beispiel

In einen beheizten Rohrreaktor wird eine Mischung aus 58 %  $\text{SiH}_4$ , 40 % MCS und 2 % höheren Chlorsilanen bei einem Druck von 1,2 bar und einer Temperatur von 900 °C zu Silicium abgeschieden. Innerhalb der Versuchsdauer von 5 Stunden ergibt eine Schichtdicke von 2,8 mm, aus der sich eine Abscheiderate von etwa 10  $\mu\text{m}/\text{min}$  errechnet.

Diese liegt in der Größenordnung zwischen der Abscheidung von Monosilan und der von Trichlorsilan.

25

Die Bildung von Feinstaub ist kaum messbar und ist damit im Vergleich zu der Abscheidung von Monosilan wesentlich geringer.



**Patentansprüche:**

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von hochreinem Silicium durch thermische Zersetzung eines silanhaltigen Gemischs in der Gasphase und Abscheidung von bulkförmigem Silicium, dadurch gekennzeichnet, dass das dabei eingesetzte Gasgemisch Monosilan, Monochlorsilan und gegebenenfalls weitere Silane enthält.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Gasgemisch von 10 bis 60 Gew.-% Monosilan, 10 bis 60 Gew.-% Monochlorsilan und 0 bis 15 Gew.-% weitere Silane enthält, wobei die im Gasgemisch enthaltenen Silane in Summe 100 Gew.-% ergeben.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Gasgemisch neben Monosilan und Monochlorsilan mindestens ein weiteres Silan aus der Reihe Dichlorsilan und Trichlorsilan enthält.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gasgemisch einsetzt, wie es bei der partiellen Kondensation nach der Dismutierung von Trichlorsilan anfällt.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die thermische Zersetzung und Abscheidung bei einer Temperatur im Bereich von 600 bis 1 250 °C durchführt.



6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man die thermische Zersetzung und Abscheidung bei einem Druck von  
1 mbar abs. bis 100 bar abs. durchführt.

5

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man das Verfahren kontinuierlich durchführt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man das silanhaltige Eduktgemisch als Flüssigkeit oder Gas in einem  
Zwischenspeicher bevorratet, aus dem man die Zersetzungs-/Abscheideapparatur  
beaufschlagt.

15

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man dem silanhaltigen Eduktgemisch mindestens ein weiteres Gas aus der  
Reihe Wasserstoff, Stickstoff und Edelgas zusetzt, bevor man das Gasgemisch  
der Zersetzungs-/Abscheidungsapparatur zuführt.

20

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man dem silanhaltigen Eduktgemisch zumindest anteilig Abgas aus der  
Zersetzungs-/Abscheideapparatur zusetzt.

25

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,

dass man als Zersetzungs-/Abscheideapparatur einen Rohrreaktor oder einen  
Wirbelschichtreaktor verwendet und die thermische Zersetzung sowie  
Abscheidung an stückigem Silicium durchführt.

5

12. Verwendung einer Monosilan und Monochlorsilan enthaltenden Fraktion aus  
einem Dismutierungsverfahren zur Herstellung von Monosilan als Eduktgemisch in  
CVD-Verfahren zur Herstellung von hochreinem Silicium.



**Zusammenfassung:**

**Verfahren zur Herstellung von Silicium**

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Silicium durch thermische Zersetzung einer gasförmigen Mischung aus Monosilan, Monochlorsilan und gegebenenfalls weiteren Chlorsilanen, wie z. B. Dichlorsilan.

